

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-237769

(43)Date of publication of application : 08.09.1998

(51)Int.Cl.

D06M 15/643
B01J 21/06
B01J 35/02
C09J183/00
D06M 11/46
E04H 15/54

(21)Application number : 09-362721

(71)Applicant : NIPPON SODA CO LTD

(22)Date of filing : 12.12.1997

(72)Inventor : KIMURA NOBUO
ABE SHINJI

(30)Priority

Priority number : 08353698 Priority date : 17.12.1996 Priority country : JP

(54) TENT CANVAS SUPPORTING PHOTOCATALYST AND STRUCTURE USING TENT CANVAS SUPPORTING PHOTOCATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a tent canvas supporting a photocatalyst, rich in durability and having effect such as antifouling, antimicrobial or fungi-proof effect by forming a photocatalyst layer through an adhesive onto tent canvas.

SOLUTION: An adhesive layer having 0.5-5mm thickness and comprising a resin containing a silicone-modified resin such as an acryl-silicone resin having 2-60wt.% silicone content, a resin containing 3-60wt.% polysiloxane such as hydrolyzate of silicone alkoxide having a 1-5C alkoxy group or a resin containing 5-40wt.% colloidal silica having $\geq 10\text{nm}$ particle diameter is formed on the surface of of class C or B tent canvas. Then, a photocatalyst layer having 0.1-5 μm thickness and comprising a photocatalyst particle complex containing 25-95wt.% (hydr)oxide gel of one or two or more kinds of a metals selected from silicon, aluminum, titanium, zirconium, magnesium, etc., and having $\geq 100\text{m}^2/\text{g}$ specific surface area is formed on the adhesive layer to provide the objective tent canvas supporting the photocatalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

書誌

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開平10-237769
(43)【公開日】平成10年(1998)9月8日
(54)【発明の名称】光触媒担持テント地キャンパスおよび光触媒担持テント地キャンパスを使用した構造体
(51)【国際特許分類第6版】

D06M 15/643
B01J 21/06
35/02 ZAB
C09J183/00
D06M 11/46
E04H 15/54

【FI】

D06M 15/643
B01J 21/06 M
35/02 ZAB J
C09J183/00
E04H 15/54
D06M 11/12

【審査請求】未請求

【請求項の数】23

【出願形態】FD

【全頁数】8

(21)【出願番号】特願平9-362721

(22)【出願日】平成9年(1997)12月12日

(31)【優先権主張番号】特願平8-353698

(32)【優先日】平8(1996)12月17日

(33)【優先権主張国】日本(JP)

(71)【出願人】

【識別番号】000004307

【氏名又は名称】日本曹達株式会社

【住所又は居所】東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)【発明者】

【氏名】木村 信夫

【住所又は居所】神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式会社小田原研究所内

(72)【発明者】

【氏名】阿部 真治

【住所又は居所】神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式会社小田原研究所内

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】東海 裕作

要約

(57)【要約】

【課題】長期間使用しても可塑剤などの浸透拡散や劣化による汚染やカビの発生の少ないテント地キャンバスを得る。

【解決手段】接着層を介して光触媒層をテント地キャンバスに担持することにより、光触媒活性と耐久性に優れた光触媒担持テント地キャンバスが得られ、防汚、抗菌、防カビ性に優れたものとしてできる。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項1】光触媒層とテント地キャンバスとの間に接着層を設けた構造を有し、接着層が、シリコン含有量2～60重量%のシリコン変性樹脂、ポリシロキサンを3～60重量%含有する樹脂、又は、コロイダルシリカを5～40重量%含有する樹脂であり、光触媒層は、金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルを25～95重量%含有する光触媒粒子複合体である事を特徴とする光触媒を担持したテント地キャンバス。

【請求項2】接着層が、シリコン変性樹脂で、シリコン変性樹脂がアクリル-シリコン樹脂である請求項1記載の光触媒を担持したテント地キャンバス。

【請求項3】接着層が、ポリシロキサンを含有する樹脂で、ポリシロキサンが、 $C_1 \sim C_5$ のアルコキシ基を持ったシリコンアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物から生成されるものである事を特徴とする請求項1記載の光触媒を担持したテント地キャンバス。

【請求項4】接着層が、コロイダルシリカを含有する樹脂で、コロイダルシリカの粒子径が、10nm以下である事を特徴とする請求項1記載の光触媒を担持したテント地キャンバス。

【請求項5】接着層が、ポリシロキサンを含有するシリコン変性樹脂である事を特徴とする請求項1～3記載の光触媒を担持したテント地キャンバス。

【請求項6】接着層が、コロイダルシリカを含有するシリコン変性樹脂である事を特徴とする請求項1、2又は4記載の光触媒を担持したテント地キャンバス。

【請求項7】光触媒層中の金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルが、比表面積 $100m^2/g$ 以上を有する多孔性の金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルであり、珪素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、マグネシウム、ニオブウム、タンタラム、タングステンの中から選ばれた1種もしくは2種以上の金属の酸化物ゲルもしくは水酸化物ゲルからなるものであることを特徴とする請求項1～6記載の光触媒を担持したテント地キャンバス。

【請求項8】接着層の厚さが、 $0.5 \sim 5\mu m$ である事を特徴とする請求項1～7記載の光触媒を担持したテント地キャンバス。

【請求項9】光触媒層の厚さが、 $0.1 \sim 5\mu m$ である事を特徴とする請求項1～8記載の光触媒を担持したテント地キャンバス。

【請求項10】紫外線強度 $3mW/cm^2$ のブラックライトの光を温度 $40^\circ C$ 相対湿度90%のもとで500時間照射した後に、JIS K 5400の基盤目テープ法による付着性が評価点数6点以上である事を特徴とする請求項1～9記載の光触媒を担持したテント地キャンバス。

【請求項11】請求項1～10記載の接着層と光触媒層を担持したB種テント地またはC種テント地キャンバス。

【請求項12】請求項1～11記載の光触媒を担持したテント地キャンバスを使用したことを特徴とするテント。

【請求項13】請求項1～11記載の光触媒を担持したテント地キャンバスを使用したことを特徴とするエアードーム。

【請求項14】請求項1～11記載の光触媒を担持したテント地キャンバスを使用したことを特徴とするテントシート倉庫。

【請求項15】請求項1～11記載の光触媒を担持したテント地キャンバスを使用したことを特徴とするトラックシート。

【請求項16】請求項1～11記載の光触媒を担持したテント地キャンバスを使用したことを特徴とするオイルフェンス。

【請求項17】請求項1～11記載の光触媒を担持したテント地キャンバスを使用したことを特徴とする屋根形テント。

【請求項18】請求項1～11記載の光触媒を担持したテント地キャンバスを使用したことを特徴とするフレキシブルコンテナ。

【請求項19】請求項1～11記載の光触媒を担持したテント地キャンバスを使用したことを特徴とするアーケード。

【請求項20】請求項1～11記載の光触媒を担持したテント地キャンバスを使用したことを特徴とするシートシャッター。

【請求項21】請求項1～11記載の光触媒を担持したテント地キャンバスを使用したことを特徴とする建築養生シート。

【請求項22】請求項1～11記載の光触媒を担持したテント地キャンバスを使用したことを特徴とする軒出し日除け。

【請求項23】請求項1～11記載の光触媒を担持したテント地キャンバスを使用したことを特徴とするレーダードーム。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、防汚、抗菌、防カビ等の効果を有する光触媒担持テント地キャンバスおよび光触媒担持テント地キャンバスを使用した構造体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】紫外線のエネルギーによって、殺菌、有機物の分解、等の各種の化学反応を進行させる光触媒として、n型半導体の酸化チタンが知られている。光触媒をガラス、金属、プラスチック、タイル等に担持する方法は種々提案されている（特開昭62-66861、特開平5-309267、EP633064、US4888101、WO96/14938）。しかし、光触媒をテント地キャンバス、特に広く使用されているB種テント地やC種テント地キャンバスに付着性に優れ触媒活性を低下させることなく担持して、その光触媒作用を有効に利用して防汚、抗菌、防カビ性を長期にわたって維持する方法については報告されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】光触媒をテント地キャンバス上に担持するために解決しなくてはならない課題として、1. 光触媒とテント地キャンバスとの接着性が良好であること、2. 光触媒活性がテント地キャンバス上へ担持されることにより低下しないこと、3. 担持した光触媒によってテント地キャンバス及び接着層が劣化せず、長期にわたってテントの強度と光触媒の付着性を維持し耐久性を保っていること、が挙げられる。従来、屋外設置したテント地、特に塩化ビニルを含浸させたB種またはC種テント地キャンバスは外気中の埃やばい煙を付着しやすく通常2～3ヵ月で黒く変色し、汚染が進むため、美観を損ねるという大きな欠点を有していた。また、塩化ビニル樹脂に大量に含まれる可塑剤成分などのためにカビが発生しやすく、その対策として表面にフッ素樹脂をコートしたりする方法が取られている。しかしながら、フッ素樹脂のコートは従来から言われているように、表面の撥水性を増加させ、親油性を増加させるため、ばい煙等の油分の汚れが付着しやすいものとなる欠点があった。また、塩化ビニルを含浸させた通常のテント地では、大量に含まれる可塑剤成分が光触媒層へ拡散してくるため、光触媒活性が低下してしまうという問題点があった。光触媒層へ拡散してきた可塑剤成分は、光触媒作用により目的とする分解対象物よりも先に分解されてしまうため、見かけ上光触媒活性が著しく低下してしまうという問題点があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明に係わる光触媒を担持したテント地キャンバスは、光触媒層とテント地キャンバスとの間に接着層を設けた構造を有し、接着層は、シリコン含有量2～60重量%のシリコン変性樹脂、ポリシロキサンを3～60重量%含有する樹脂、又は、コロイダルシリカを5～40重量%含有する樹脂であり、光触媒層は、金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルを25～95重量%含有する光触媒粒子複合体である事を特徴とするものである。この光触媒層表面に付着した有

機物系の汚れは光触媒作用により速やかに分解され、残った無機系の汚れも接着剤の役目を果たす有機物系の汚れが無いため降雨時等に速やかに洗い流されるという特徴を有しており、長期にわたって防汚性を維持できるものとなっている。また光触媒層中に微量添加する銀や銅の成分により抗菌性や防カビ性を更に一層向上させることも可能なものとなっている。

【0005】光触媒層とテント地キャンバスとの間に設けた接着層は、光触媒層をテント地キャンバスに強固に接着させる作用と、テント地キャンバスから拡散する可塑剤成分による光触媒活性の低下を防ぐとともに光触媒作用によるテント地キャンバスの劣化を防ぐ作用を有しており、また接着剤自身が光触媒作用による劣化を受けにくいという特徴を有している。

【0006】接着層として用いられる樹脂としては、シリコン、ポリシロキサン又はコロイダルシリカを通常実施される方法で導入させたアクリル樹脂、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、シリコン変性樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂等が使用できるが、アクリル-シリコン樹脂やエポキシ-シリコン樹脂を含むシリコン変性樹脂が耐久性の点で最も優れている。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明における接着剤の材質としては、シリコン含有量2～60重量%のアクリル-シリコン樹脂やエポキシ-シリコン樹脂等のシリコン変性樹脂、ポリシロキサンを3～60重量%含有する樹脂、もしくはコロイダルシリカを5～40重量%含有した樹脂が、光触媒を強固に接着し、テント地キャンバスから拡散する可塑剤成分による光触媒活性の低下を防ぐとともに光触媒による酸化分解からテント地キャンバスを保護するのに適当である。シリコン含有量が2重量%未満のアクリル-シリコン樹脂やエポキシ-シリコン樹脂等のシリコン変性樹脂、ポリシロキサン含有量が3重量%未満の樹脂、もしくはコロイダルシリカ含有量が5重量%未満の樹脂では、光触媒層との接着が悪くなり、また、接着層が光触媒により劣化し、光触媒層が剥離しやすくなる。シリコン含有量が60重量%を超えるアクリル-シリコン樹脂やエポキシ-シリコン樹脂等のシリコン変性樹脂では、接着層と担体との接着が悪く、また接着層の硬度が小さくなるため耐磨耗性が悪くなる。ポリシロキサン含有量が60重量%を超える樹脂、もしくはコロイダルシリカ含有量が40重量%を超える樹脂では、接着層が多孔質となったり、担体と接着層との間の接着性が悪くなり、光触媒はテント地キャンバスより剥離しやすくなる。

【0008】接着層樹脂が、アクリル-シリコン樹脂やエポキシ-シリコン樹脂等のシリコン変性樹脂の場合、シリコンの樹脂への導入方法は、エステル交換反応、シリコンマクロマーや反応性シリコンモノマーを用いたグラフト反応、ヒドロシリル化反応、ブロック共重合法等種々あるが、どのような方法で造られた物でも使用できる。シリコンを導入する樹脂としては、アクリル樹脂やエポキシ樹脂が成膜性、強靱性、担体との密着性の点で最も優れているが、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等どのようなものでも使用できる。これらの樹脂は、溶剤に溶けたタイプであってもエマルジョンタイプであってもどちらでも使用できる。架橋剤などの添加物が含まれていても何ら問題はない。

【0009】接着層樹脂がポリシロキサンを含有する場合、そのポリシロキサンが炭素数1～5のアルコキシ基を持ったシリコンアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物から生成した物である時に、接着性及び耐久性がより向上した光触媒担持テント地キャンバスが得られる。シリコンアルコキシドのアルコキシ基の単素数が6を超えると、高価であり、しかも、加水分解速度が非常に遅いので、樹脂中で硬化させるのが困難になり、接着性及び耐久性が悪くなる。部分的に塩素を含んだシリコンアルコキシドを加水分解したポリシロキサンを使用する事もできるが、塩素を多量に含有したポリシロキサンを使用すると、不純物の塩素イオンにより、担体が腐食したり、接着性を悪くする。ポリシロキサンを樹脂への導入方法としては、シリコンアルコキシドモノマーの状態では樹脂溶液へ混合し、接着層形成時に空気中の水分で加水分解させる方法、前もって、シリコンアルコキシドを部分加水分解した物を樹脂と混合し、更に、接着層形成時に空気中の水分で加水分解する方法等種々あるが、樹脂と均一に混合できる方法なら、どのような方法の物でも良い。また、シリコンアルコキシドの加水分解速度を変えるために、酸や塩基触媒を少量添加しても構わない。ポリシロキサンを導入させる樹脂としては、アクリル樹脂、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、シリコン変性樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂等どのようなものでも使用できるが、アクリル-シリコン樹脂やエポキシ-シリコン樹脂を含むシリコン変性樹脂が耐久性の点で優れている。

【0010】接着層が、コロイダルシリカを含有する樹脂の場合、そのコロイダルシリカの粒子径は、10

nm以下が好ましい。10nm以上になると、接着層中の樹脂は光触媒により劣化し易くなるばかりか、光触媒層と接着層との接着も悪くなる。このコロイダルシリカを樹脂に導入する方法としては、樹脂溶液とコロイダルシリカ溶液を混合後、塗布・乾燥して保護膜を形成する方法が最も簡便であるが、コロイダルシリカを分散した状態で、樹脂を重合し、合成したものを使用しても良い。コロイダルシリカと樹脂との接着性および分散性を良くするために、シランカップリング剤でコロイダルシリカを処理して用いてもよい。コロイダルシリカを導入させる樹脂としては、アクリル樹脂、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、シリコン変性樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂等のようなものでも使用できるが、アクリル-シリコン樹脂やエポキシ-シリコン樹脂を含むシリコン変性樹脂が最も耐久性の点で優れている。コロイダルシリカは、珪酸ナトリウム溶液を陽イオン交換する事により作られるシリカゾルであっても、シリコンアルコキシドを加水分解して作られるシリカゾルであっても、どのような物でも使用することができる。

【0011】接着層樹脂に光触媒作用による劣化を抑える目的で、光安定化剤及び／又は紫外線吸収剤等を混合することにより耐久性を向上させることができる。使用できる光安定化剤としては、ヒンダードアミン系が良いが、その他の物でも使用可能である。紫外線吸収剤としてはトリアゾール系などが使用できる。添加量は、樹脂に対して0.005重量%以上10重量%以下、好ましくは0.01重量%以上5重量%以下である。また、接着層上をシラン系もしくはチタン系カップリング剤で処理すると光触媒層との接着性が向上する事がある。接着層の溶液中に界面活性剤を0.00001重量%～0.1重量%添加することによっても良好な光触媒担持体とすることができる。

【0012】接着層をテント地キャンバスに塗布する方法としては、樹脂溶液を印刷法、シート成形法、スプレー吹き付け法、ディップコーティング法、スピンコーティング法等でコート、乾燥する方法が使用できる。乾燥する温度は、塗布方法や溶媒やテント地キャンバスの樹脂の種類によっても異なるが、一般的に150℃以下が良い。接着層の厚さは、0.5μm以上が好ましい。

【0013】光触媒層中の金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルは、光触媒粉末を固着し、接着層と強固に接着させるだけでなく、ゲルが多孔質である事から吸着性を持っており、光触媒活性を高める効果もある。この金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルの光触媒層中での含有量は、25～95重量%が良い。25重量%以下では、接着層との接着が不十分となり、95重量%以上では、光触媒活性が不十分となる。また、金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルの比表面積が100m²/g以上あると、接着性はより強固になり、触媒活性も向上する。材質としては、ケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、マグネシウム、ニオブウム、タンタラム、タングステンの金属の酸化物ゲルもしくは水酸化物ゲルが良い。また、これらを混合したゲルでも、共沈法などの方法で作られる複合酸化物ゲルを使用してもよい。光触媒と混合するためには、ゲルとなる前のゾルの状態で混合するか、もしくは、ゾルを調製する前の原料の段階で混合するのが望ましい。ゲルを調製する方法には、金属塩を加水分解する方法、中和分解する方法、イオン交換する方法、金属アルコキシドを加水分解する方法等があるが、ゲルの中に光触媒粉末が均一に分散された状態で得られるものであればいずれの方法も使用可能である。但し、ゲル中に多量の不純物が存在すると、光触媒の接着性や触媒活性に悪影響を与えるので、不純物の少ないゲルの方が好ましい。特に、ゲルの中に有機物が5%以上存在すると、光触媒活性が低下する。ジルコニウムやアルミニウムの酸化物ゾルを含む光触媒層を使用した場合は、水道水中での15分間の耐沸騰水性試験後のテープ剥離試験に合格したり、5%炭酸ナトリウム水溶液中への24時間浸漬試験後のテープ剥離試験に合格するものが得られるため特に好ましく使用できる。

【0014】光触媒層中の光触媒としては、TiO₂、ZnO、SrTiO₃、CdS、GaP、InP、GaAs、BaTiO₃、K₂NbO₃、Fe₂O₃、Ta₂O₅、WO₃、SnO₂、Bi₂O₃、NiO、Cu₂O、SiC、SiO₂、MoS₂、InPb、RuO₂、CeO₂、などおよび、これらの光触媒にPt、Rh、RuO₂、Nb、Cu、Sn、Ni、Feなどの金属及びそれらの金属の酸化物を添加した公知のものが全て使用できる。光触媒層中の光触媒の含有量は多量なほど触媒活性が高くなるが、接着性の点から75重量%以下が好ましい。抗菌性や防カビ性を更に向上させるため、光触媒層中に酸化チタン光触媒に対して0.05～5重量%の銀や銅の金属もしくは金属酸化物を添加することも好ましく採用できる。添加量が0.05重量%以下では防カビ性の向上効果に乏しく、5重量%以上では光触媒層が変色したりするという現象が生じるためテント地キャンバスの色や柄によっては使用が困難になる場合もある。

【0015】光触媒層を接着層上へ形成するには、金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲル溶液中に光触媒を分散した懸濁液を接着層を形成するのと同様のコート法でコートすることができる。金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルの前駆体溶液の状態で光触媒を分散し、コート時に加水分解や中和分解してゾル化もしくはゲル化させても良い。ゾルを使用する場合には、安定化のために、酸やアルカリの解膠剤等が添加されていても良い。また、ゾル懸濁液中に光触媒に対し、5重量%以下の界面活性剤やシランカップリング剤などを添加して、接着性や操作性を良くすることもできる。光触媒層形成時の乾燥温度としては、塗布方法やテント地キャンバスの材質及び接着層中の樹脂材質によっても異なるが、一般的に150℃以下が好ましい。

【0016】光触媒層の厚みは、厚い方が活性が高いが、5 μm 以上になるとほとんど変わらなくなる。5 μm 以下でも、高い触媒活性を示し、しかも、透光性を示すようになり、触媒層が目立たなくなり好ましい。しかし、厚さが0.1 μm 以下になると透光性は良くなるものの、光触媒が利用している紫外線をも透過してしまうために、高い活性は望めなくなる。光触媒層の厚さを0.1 μm 以上5 μm 以下にし、しかも、結晶粒子径が40nm以下の光触媒粒子および比表面積100 m^2/g 以上の金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルを用いると、高い光触媒活性を有し、下地のテント地キャンバスの風合いを損なう事がないので美観の上でも有用となる。

【0017】本発明の光触媒担持テント地キャンバスは、高い光触媒活性を有しているため、光触媒層へ拡散してきた可塑剤成分を分解する以上の光触媒活性を有している従って、他の光触媒コーティング剤を塗布したテント地キャンバスと比較しても、実施例及び比較例に示すように防汚性に優れたものとなっている。また、本発明の光触媒担持テント地キャンバスは、紫外線強度3 mW/cm^2 のブラックライトの光を温度40℃相対湿度90%のもとで500時間照射した後でも、JIS K 5400の基盤目テープ法による付着性が、評価点数6点以上を維持するような高耐久性を示すものも出来る。

【0018】本発明の接着層と光触媒層を設けたテント地キャンバスは、既存のどのような種類のテント地キャンバスに対しても得られる。ポリエステル等の樹脂からなる繊維を織った基布、該基布に塩化ビニル樹脂をコート含浸塗布により加工した塩ビ含浸基布、該塩ビ含浸基布の表面をアクリル、フッ素樹脂等でコートした表面処理塩ビ含浸基布など、テント地キャンバスとして呼称される全てのものに適用可能であるが、広く使用されているB種テント地キャンバスまたはC種テント地キャンバスに対しては特に好ましく使用できる。また、本発明の光触媒担持テント地キャンバスは、広く一般建築用材料として、例えばテント倉庫の屋根、トラックシートなどの輸送体機器の幌、野積みシート、店舗用装飾テント、商店等の軒だし日除け、各種アーケードの屋根、展示会パビリオン等の屋根や側面の覆い、ガソリンスタンドの屋根や側面の覆い、防水保護シート、防雪シート、エアードーム、プールカバー等、防汚、抗菌、防カビの効果を必要とする多くの場面にその優れた防汚性、抗菌性、防カビ性を生かして長期にわたって表面の美麗な状態を維持するため特に好ましく使用できるものである。

【0019】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0020】

実施例1 光触媒担持C種テント地キャンバス(株)クラレ製C種テント地キャンバスである、ファルコンKN-C2000(103cm幅×50m 207ホワイト)をA4サイズに切り出し、シリコン含量3重量%のアクリル-シリコン樹脂を10重量%含有するキシレン-イソプロパノール(50/50)溶液に、ポリシロキサン(コルコート(株)製メチルシリケート51)をアクリル-シリコン樹脂に対して30重量%と、界面活性剤とともに添加して混合した溶液を、No. 7のバーコーターで塗布し60℃で30分乾燥して接着層とした。室温下放冷後、光触媒層として酸化チタン含有量5重量%の硝酸酸性チタニアゾルを酸化珪素含有量5重量%の硝酸酸性シリカゾル中に、界面活性剤の存在下分散させ光触媒層の塗布液とした。この液を使用して同じくNo. 7のバーコーターで上記接着層の表面に塗布し、60℃で30分乾燥して光触媒担持C種テント地キャンバスとした。(Sample. 1)

【0021】

実施例2 光触媒担持B種テント地キャンバス鐘紡(株)製B種テント地キャンバスである、シャットバーシートをA4サイズに切り出し、実施例1と同様の方法で作成した接着層の溶液を、No. 7のバーコーターで塗布し60℃で30分乾燥して接着層とした。室温下放冷後、実施例1と同様の方法で作成した光触媒層の塗布液を同じくNo. 7のバーコーターで上記接着層の表面に塗布し、60℃で30分乾燥

して光触媒担持B種テント地キャンバスとした。(Sample. 2)

【0022】

実施例3 光触媒担持テント地キャンバス(株)クラレ製テント地キャンバスである、E5防災ターボセット(102cm幅×50m アイボリー)をA4サイズに切り出し、シリコン含量3重量%のアクリルシリコン樹脂を10重量%含有するキシレン-イソプロパノール(50/50)溶液に、ポリシロキサン(コルコート(株)製メチルシリケート51)をアクリルシリコン樹脂に対して20重量%と、界面活性剤とともに添加、混合して調製した溶液を使用して、実施例2と同様なバーコーター法により形成させ、60℃で20分乾燥した。室温下放冷後、光触媒層として酸化チタン含有量5重量%の硝酸酸性チタニアゾルを酸化珪素含有量5重量%の硝酸酸性シリカゾル中に、界面活性剤の存在下分散させ光触媒層の塗布液とした。この液を使用して同じく浸漬法により上記接着層の表面に塗布し、60℃で20分乾燥して光触媒担持テント地キャンバスとした。(Sample. 3)

【0023】

実施例4 銅添加光触媒担持テント地キャンバス(株)クラレ製テント地キャンバスである、E5防災ターボセット(102cm幅×50m アイボリー)をA4サイズに切り出し、シリコン含量3重量%のアクリルシリコン樹脂を10重量%含有するキシレン-イソプロパノール(50/50)溶液に、ポリシロキサン(コルコート(株)製メチルシリケート51)をアクリルシリコン樹脂に対して20重量%と、界面活性剤とともに添加、混合して調製した溶液を使用して、実施例1と同様の方法により接着層を形成させ、60℃で20分乾燥した。室温下放冷後、光触媒層として酸化チタン含有量5重量%の硝酸酸性チタニアゾルを酸化珪素含有量5重量%の硝酸酸性シリカゾル中に硝酸銅を酸化チタンに対して0.5重量%添加し、界面活性剤の存在下分散させ光触媒層の塗布液とした。この液を使用して、実施例1と同様の方法により上記接着層の表面に塗布し、60℃で20分乾燥して光触媒担持テント地キャンバスとした。(Sample. 4)

【0024】実施例5 グラビア印刷機による塗工(株)クラレ製テント地キャンバスである、E5防災ターボセット(102cm幅×50m アイボリー)の前後にリードフィルムを取付け、グラビア印刷機にセットし、シリコン含量3重量%のアクリルシリコン樹脂を10重量%含有するイソプロパノール-酢酸エチル(50/50)溶液に、ポリシロキサン(コルコート(株)製メチルシリケート51)をアクリルシリコン樹脂に対して20重量%を界面活性剤とともに添加、混合して調製した溶液を使用して、成膜速度10m/分、乾燥温度90℃で成膜した。巻取り後、光触媒層として酸化チタン含有量5重量%の硝酸酸性チタニアゾルを酸化珪素含有量5重量%の硝酸酸性シリカゾル中に、界面活性剤の存在下分散させた光触媒層の塗布液を使用して、同じくグラビア印刷機にセットし、成膜速度20m/分、乾燥温度90℃で成膜して光触媒担持テント地キャンバスを50m作成した。(Sample. 5)

【0025】比較例1(株)クラレ製C種テント地キャンバスである、ファルコンKN-C2000(103cm幅×50m 207ホワイト)をA4サイズに切り出し、表1に示す特性評価を行った。

【0026】比較例2実施例5に使用したものと同一テント地キャンバス、接着層溶液を、グラビア印刷機を用いて、成膜速度10m/分、乾燥温度90℃で成膜した。巻取り後、光触媒層として石原産業(株)製の光触媒コーティング剤ST-K03を使用して、同じくグラビア印刷機にセットし、成膜速度20m/分、乾燥温度90℃で成膜して光触媒担持テント地キャンバスを50m作成した。

【0027】<光触媒活性の評価>以下に記載する方法により光触媒活性としての耐汚染性、抗菌性、防カビ性、付着性および耐久性を調べ、結果を第1表に示した。

【0028】1)耐汚染性(防汚特性)

20cm×15cmに切り出した試料を、一般道路(トラック通行量500~1000台/日程度)に面したフェンスに光触媒を担持していない同種同サイズのブランク試料とともに張りつけ、3ヶ月後テント地表面汚染の度合いを冷暗所に保管した比較対照試料を基準として分光色差計により評価した。

3ヶ月後の変色の度合 ΔE変化率 評価 10%以下 A 30~10% B 50~30% C 80~50% D 80%以上 E【0029】2)抗菌性評価5cm角に切り出した試料を80%エタノールで消毒し、150℃で乾燥して滅菌後、予め前培養と希釈を行って菌濃度を 10^5 個/mlに調節しておいた大腸菌の菌液を0.2ml試料面に滴下しインキュベーター内にセットする。白色蛍光灯(15W×2本、光源との距離10cm)の光を照射したもの、光照射を全く行わなかったもの、の2種の光照射条件で各々4個の試料をセットする。所定時間後(1、2、3、4時間後)に試料を取り出し、滅菌生理食塩水に浸した滅菌ガーゼで試料上の菌液を拭き取る。拭き取った滅菌ガーゼを10mlの滅菌生理食塩水に入れ十分攪拌す

る。この上澄み菌液をオートクレーブ滅菌した95mmφのシャーレ寒天培地に植え付け、36℃24Hr培養後大腸菌のコロニー数を計数する。大腸菌の菌液を滴下してインキュベーターに入れるまでの操作を全く同様にした基準菌数測定用試料を同一の方法により調製し、滅菌生理食塩水の上澄み液をシャーレ寒天培地に植え付け、36℃24Hr培養後大腸菌のコロニー数を計数する。その数値を基準にして各試料の所定時間後における大腸菌の生存率を算出する。4時間経過後の大腸菌の残存率を下記の評価基準により評価する。

4時間後の大腸菌残存率 評価 20%以下 A 20～40% B 40～60% C 60～80% D 80%以上 E【0030】3)防カビ性試験耐汚染性の評価に使用した試料表面の緑色のカビの発生を以下の基準で冷暗所に保管した試料と比較対照することにより評価した。

試料表面のカビの発生の度合い 評価殆ど発生が認められない A一部僅かに発生が認められる B明らかに発生が認められる C【0031】4)付着性評価JIS K5400に規定する碁盤目テープ法試験により、付着性の評価を行った。切り傷の間隔を2mmとし、ます目の数を25コとした。評価点数は、JIS K5400に記載の基準で行った。

【0032】5)耐久性評価担持した試料にブラックライトで紫外線強度3mW/cm²の光を、温度40℃、相対湿度90%の恒温恒湿槽内で500時間照射後、JIS K5400に規定の碁盤目テープ法による付着性を測定し、耐久性の評価とした。評価点数は、付着性評価と同じである。

【0033】

【表1】

表 1

試料番号	耐汚染性	抗菌性	防カビ性	付着性	耐久性
Sample 1	B	B	B	10	10
Sample 2	A	B	B	10	10
Sample 3	B	B	B	10	10
Sample 4	B	A	A	10	10
Sample 5	B	B	B	10	10
比較例 1	D	E	C	—	—
比較例 2	D	C	C	10	8

【0034】

【発明の効果】高い光触媒活性を有し、耐久性の優れた光触媒を担持したテント地キャンバスを、防汚、抗菌、防カビ等を目的として、テント倉庫用、トラックシート用、建築材料用、等の幅広い利用分野に適用することができる。

図の説明

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光触媒担持テント地キャンバス断面の模式図

【符号の説明】

- 1: 光触媒層
- 2: 接着層
- 3: テント地キャンバス

図面

【図1】

